

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 8 月 15 日 (15.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/062759 A1

(51) 国際特許分類: C07D 213/30, 213/65, A01N 47/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00792

(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 31 日 (31.01.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-26827 2001 年 2 月 2 日 (02.02.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クミアイ化学工業株式会社 (KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒110-0008 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号 Tokyo (JP). イハラケミカル工業株式会社 (IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒110-0008 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福本 俊一郎 (FUKUMOTO, Shunichiro) [JP/JP]; 〒437-1213 静岡県磐田郡福田町塩新田 4 0 8 番地の 1 株式会社 ケイ・アイ研究所内 Shizuoka (JP). 柴山 淳 (SHIBAYAMA, Atsushi) [JP/JP]; 〒437-1213 静岡県磐田郡福田町塩新田 4 0 8 番地の 1 株式会社 ケイ・アイ研究所内 Shizuoka (JP). 柴田 卓 (SHIBATA, Masaru) [JP/JP]; 〒437-1213 静岡県磐田郡福田町塩新田 4 0 8 番地の 1 株式会社 ケイ・アイ研究所内 Shizuoka (JP). 米倉 範久 (YONEKURA, Norihisa) [JP/JP]; 〒437-1213 静岡県磐田郡福田町塩新田 4 0 8 番地の 1 株式会社 ケ

イ・アイ研究所内 Shizuoka (JP). 高垣 真喜一 (TAK-AGAKI, Makiichi) [JP/JP]; 〒439-0012 静岡県小笠郡菊川町青葉台 2 丁目 4 番地の 9 Shizuoka (JP). 三浦 一郎 (MIURA, Ichiro) [JP/JP]; 〒439-0031 静岡県小笠郡菊川町加茂 1 8 0 9 番地 Shizuoka (JP). 永山 孝三 (NAGAYAMA, Kouzou) [JP/JP]; 〒436-0004 静岡県掛川市八坂 2 3 8 4 番地の 4 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 日本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

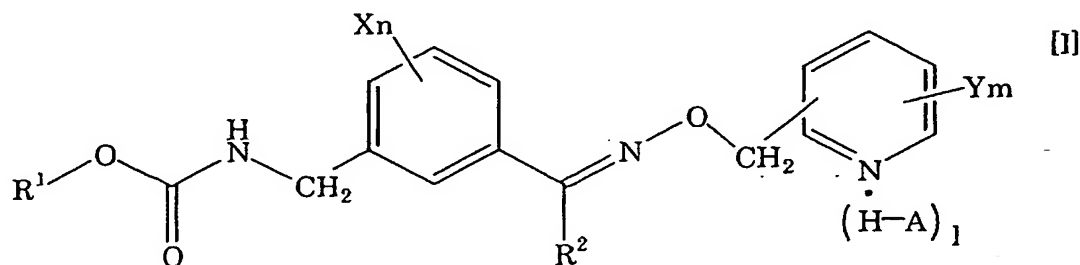
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: IMINOXYMETHYLPIRIDINE COMPOUND AND AGRICULTURAL OR HORTICULTURAL BACTERICIDE

(54) 発明の名称: イミノオキシメチルピリジン化合物及び農園芸用殺菌剤

(57) Abstract: A novel iminoxymethylpyridine compound derivative having the following general formula [I]; and an agricultural or horticultural bactericide containing the derivative as the active ingredient. [I] In the formula, X represents halogeno, C₁₋₆ alkyl, C₁₋₆ alkoxy, C₁₋₆ haloalkyl, or C₁₋₆ haloalkoxy; Y represents halogeno, C₁₋₆ alkyl, or C₁₋₆ alkoxy; l is 0, 1/2, or 1; m and n each independently is an integer of 0 to 4; R¹ represents C₁₋₆ alkyl; R² represents hydrogen, C₁₋₆ alkyl, or C₁₋₆ haloalkyl; and H-A represents an acid substance.

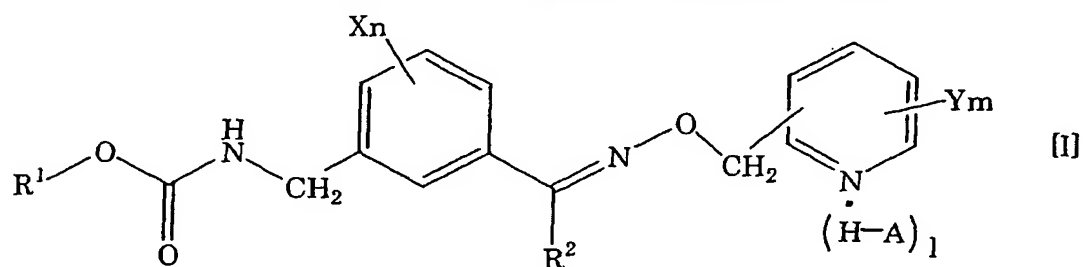
[続葉有]

WO 02/062759 A1



(57) 要約:

下記的一般式 [I] を有する新規なイミノオキシメチルピリジン化合物誘導体及びそれを有効成分とする農園芸用殺菌剤を提供する。



[式中、Xはハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基又は $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基を表し、Yはハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基を表し、 l は0、1/2又は1を表し、 m 及び n は各々独立に0又は1から4の整数を表し、 R^1 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、 R^2 は水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基を表し、 $H-A$ は酸性物質を表す]で表される。

明 細 書

イミノオキシメチルピリジン化合物及び農園芸用殺菌剤

技術分野

本発明は、新規なイミノオキシメチルピリジン化合物を有効成分とする農園芸用殺菌剤に関するものである。

背景技術

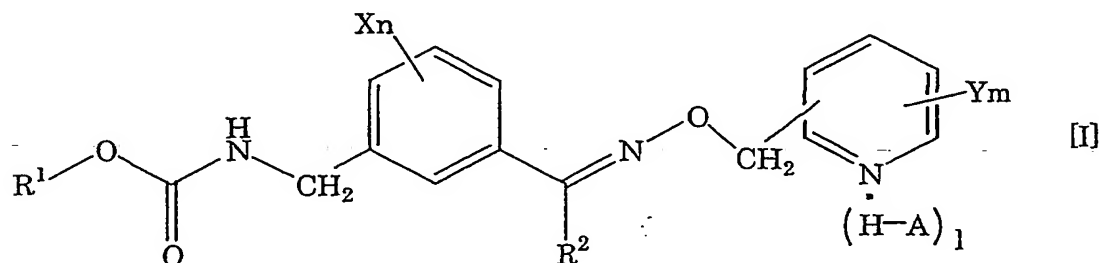
従来から多くのイミノオキシメチルピリジン化合物が報告されているが、本発明化合物のベンジルカルバミン酸エステル基を有するイミノオキシメチルピリジン化合物が、優れた殺菌作用を有することは知られていない。

本発明の課題は、新規なイミノオキシメチルピリジニウム化合物及びそれを有効成分とする農園芸用殺菌剤を提供することである。

発明の開示

本発明者らは新規な農園芸用殺菌剤を創出すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明のイミノオキシメチルピリジン化合物（以下、本発明化合物という）が文献未記載の新規化合物であり、且つ農園芸用殺菌剤として顕著な効果を示すことを見だし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は下記（１）項及び（２）項に記載の発明を提供するものである。

（１）一般式〔Ⅰ〕



（式中、Xはハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基又は $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基を表し、Yはハロ

ゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基を表し、 l は0、 $1/2$ 又は1を表し、 m 及び n は各々独立に0又は1から4の整数を表し、 R^1 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、 R^2 は水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基を表し、 $H-A$ は酸性物質を表す。)にて示されるイミノオキシメチルピリジン化合物及び(2)これらを有効成分とする農園芸用殺菌剤である。

発明を実施するための最良の形態

本明細書に記載された記号及び用語について説明する。

ハロゲン原子とはフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。 $C_1 \sim C_{10}$ 等の表記は、これに続く置換基の炭素数が、この場合では1～10であることを示している。

$C_1 \sim C_6$ アルキル基とは、直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示し、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、 iso -プロピル、 n -ブチル、 iso -ブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 iso -ペンチル、ネオペンチル、 n -ヘキシル、1, 1-ジメチルプロピル又は1, 1-ジメチルブチル等の基を挙げるができる。

$C_1 \sim C_{12}$ アルキル基とは直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示し、前記 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 n -ヘプチル、 n -オクチル又は n -ドデシル等の基を挙げることができる。

$C_1 \sim C_6$ アルコキシ基とは、アルキル部分が前記の意味を有するアルキルオキシ基を示し、例えばメトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、イソブトキシ、 sec -ブトキシ、 $tert$ -ブトキシ、 n -ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ又は n -ヘキシルオキシ等の基を挙げることができる。

$C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基とは、ハロゲン原子によって置換された直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示し、例えばフルオロメチル、クロロメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、トリフルオロメチル又はペンタフルオロエチル等の基を挙げることができる。

$C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基とは、ハロアルキル部分が前記の意味を有す

るハロアルキルオキシ基を示し、例えばフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ又はペンタフルオロエトキシ等の基を挙げることができる。

ナフチル基とは1-ナフチル基又は2-ナフチル基を挙げることができる。

酸性物質とは例えば硫酸、硝酸、塩化水素又は臭化水素などの無機酸；1-ナフタレンスルホン酸又は2-ナフタレンスルホン酸などのナフタレンスルホン酸；メタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ペンタンスルホン酸又はヘキサンスルホン酸などの $C_1 \sim C_{16}$ アルキルスルホン酸；酢酸などの $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボン酸；トリフルオロ酢酸などの $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルカルボン酸；シュウ酸；マロン酸又はコハク酸などの $C_1 \sim C_6$ アルキルジカルボン酸；ベンゼンスルホン酸、パラートルエンスルホン酸又はn-ドデシルベンゼンスルホン酸などの $C_1 \sim C_{16}$ アルキルベンゼンスルホン酸を挙げることができる。

次に、一般式〔I〕で示される本発明化合物の具体例を表1～表5に記載する。しかしながら、本発明化合物はこれらの化合物に限定されるものではない。なお、化合物番号は以後の記載において参照される。

一般式〔I〕で表される本発明化合物の中には、分子内に1個の二重結合を有しており、そのような化合物にはE/Z異性体混合物が存在する。純粋な個々のE体、Z体及びこれらの混合物も本発明化合物に含まれる。

表 1

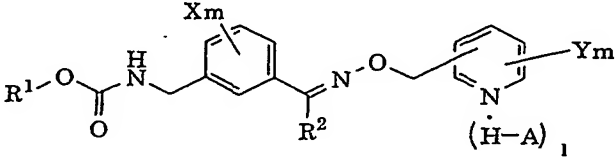
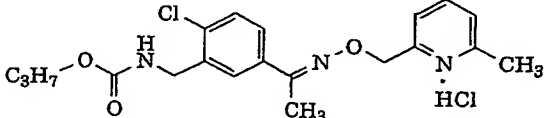
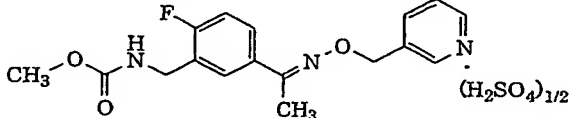
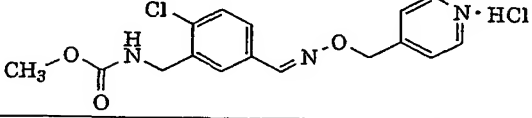
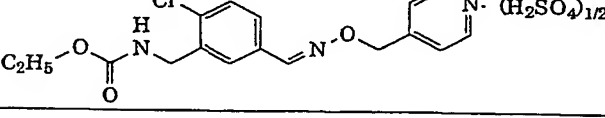
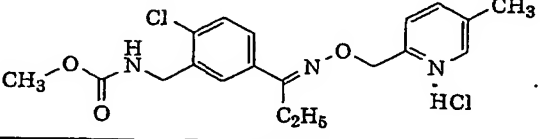
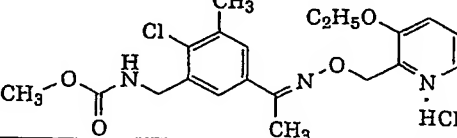
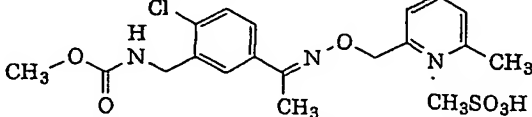
化合物 番号	化合物	融点(°C) or 屈折率(n _D ²⁰)
1		129-131
2		
3		117-120
4		
5		
6		73-76
7		160-163
8		141-144

表 2

化合物 番号	化合物	融点(℃) or 屈折率(n_D^{20})
9		115-118
10		185-188
11		153-156
12		65-68
13		138-141
14		131-134
15		142-145
16		

表 3

化合物 番号	化合物	融点(°C) or 屈折率(n _D ²⁰)
17	 <chem>CN1C=CC(=C(C=C1)C(=O)OC)OC2=CC=C(C=C2)C(=C(C=C2)C(=O)OC)OC3=CC=C(C=C3)C(=O)OC</chem> <chem>CCCCCCCCCCCCCc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	ガラス状物質
18	 <chem>CN1C=CC(=C(C=C1)C(=O)OC)OC2=CC=C(C=C2)C(=C(C=C2)C(=O)OC)OC3=CC=C(C=C3)C(=O)OC</chem> <chem>c1ccc2cc(S(=O)(=O)O)ccc2c1</chem>	
19	 <chem>CN1C=CC(=C(C=C1)C(=O)OC)OC2=CC=C(C=C2)C(=C(C=C2)C(=O)OC)OC3=CC=C(C=C3)C(=O)OC</chem> <chem>c1ccc2cc(S(=O)(=O)O)ccc2c1</chem>	
20	 <chem>CN1C=CC(=C(C=C1)C(=O)OC)OC2=CC=C(C=C2)C(=C(C=C2)C(=O)OC)OC3=CC=C(C=C3)C(=O)OC</chem> <chem>FC(F)(F)C(=O)O</chem>	122-125
21	 <chem>CN1C=CC(=C(C=C1)C(=O)OC)OC2=CC=C(C=C2)C(=C(C=C2)C(=O)OC)OC3=CC=C(C=C3)C(=O)OC</chem> <chem>FC(F)(F)C(=O)O</chem>	ガラス状物質
22	 <chem>CN1C=CC(=C(C=C1)C(=O)OC)OC2=CC=C(C=C2)C(=C(C=C2)C(=O)OC)OC3=CC=C(C=C3)C(=O)OC</chem> <chem>Cl</chem>	168-171
23	 <chem>CN1C=CC(=C(C=C1)C(=O)OC)OC2=CC=C(C=C2)C(=C(C=C2)C(=O)OC)OC3=CC=C(C=C3)C(=O)OC</chem> <chem>Cl</chem>	61-64

表 4

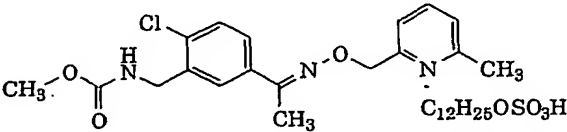
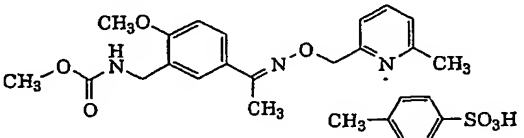
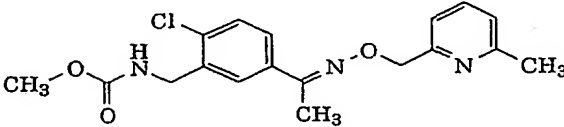
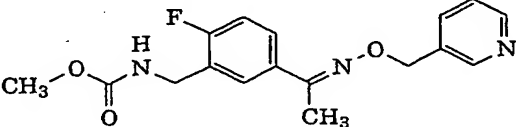
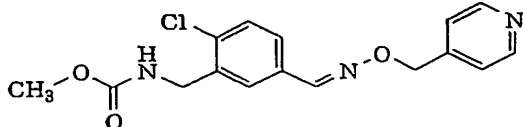
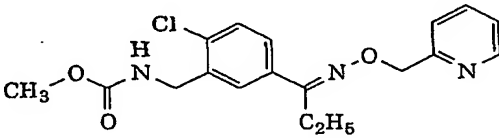
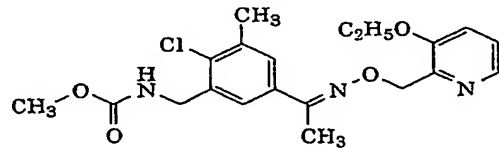
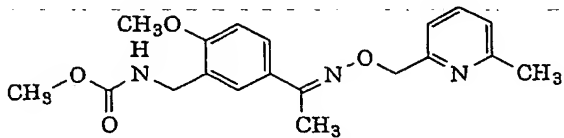
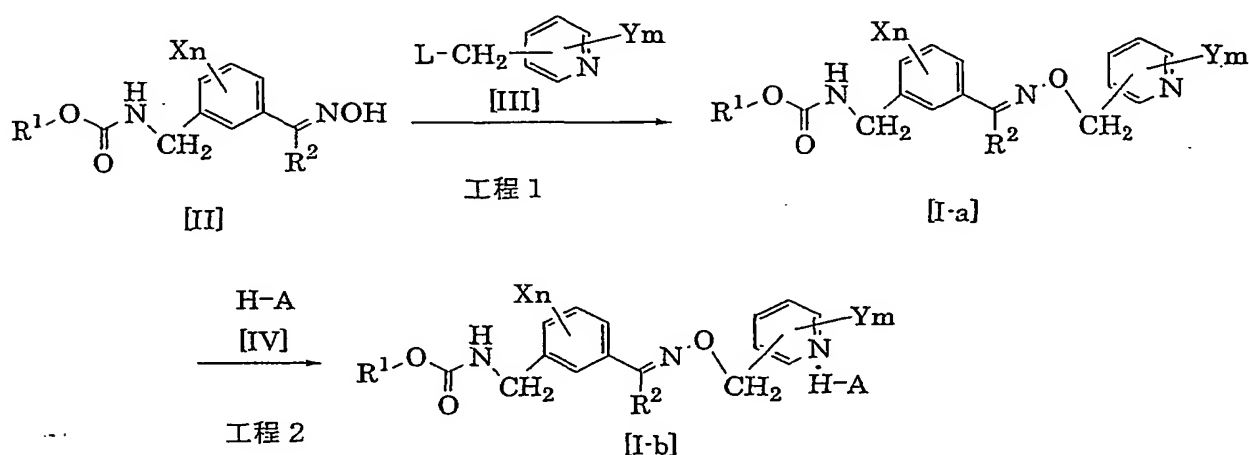
化合物 番号	化合物	融点(℃) 又は 屈折率(n_D^{20})
24	 <chem>CCOC(=O)Nc1ccc(C=C(NOC2=CC=CC=N2C)cc1Cl)C</chem> <chem>CCCCCCCCCCCCOS(=O)(=O)O</chem>	
25	 <chem>CCOC(=O)Nc1ccc(C=C(NOC2=CC=CC=N2C)cc1OC)C</chem> <chem>CC1=CC=C(S(=O)(=O)O)C=C1</chem>	ガラス状物質
26	 <chem>CCOC(=O)Nc1ccc(C=C(NOC2=CC=CC=N2C)cc1Cl)C</chem>	93-96
27	 <chem>CCOC(=O)Nc1ccc(C=C(NOC2=CC=CC=N2)cc1F)C</chem>	1.5541
28	 <chem>CCOC(=O)Nc1ccc(C=C(NOC2=CC=CC=N2)cc1Cl)C</chem>	97-100
29	 <chem>CCOC(=O)Nc1ccc(C=C(NOC2=CC=CC=N2)cc1Cl)C</chem> <chem>CC</chem>	1.5691
30	 <chem>CCOC(=O)Nc1ccc(C=C(NOC2=CC=CC=N2)cc1Cl)C</chem> <chem>CCOC</chem>	1.6231
31	 <chem>CCOC(=O)Nc1ccc(C=C(NOC2=CC=CC=N2C)cc1OC)C</chem>	oil (測定不可)

表 5

化合物 番号	化合物	融点(℃) 又は 屈折率(n_D^{20})
32		127-130
33		141-144
34		1.5660
35		1.5616
36		oil(測定不可)
37		1.5584

本発明化合物である、一般式 [I-a] 又は [I-b] で示されるイミノオキシメチルピリジン化合物の代表的な製造方法を以下に例示する。なお、一般式 [I] で示される新規化合物は C=N 二重結合を有しているため製造の際に E/Z 異性体混合物として生じることがある。この異性体混合物は結晶化やカラムクロマトグラフィーなどの精製法によって個々の成分に単離することができる。個々の異性体並びにその混合物は本発明に含まれる。

<製造方法>



(式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 Y 、 $H-A$ 、 m 及び n はそれぞれ前記と同じ意味を表し、 L は脱離基でありハロゲン原子又はパラートルエンスルホニルオキシ等のスルホン酸エステルを表す。)

化合物 [II] と化合物 [III] とを塩基の存在下で反応させて本発明化合物 [I-a] を製造し (工程 1)、さらに本発明化合物 [I-a] を酸性物質 [IV] で処理する (工程 2) ことにより、本発明化合物 [I-b] を製造することができる。なお、化合物 [III] はピリジニウム塩としても使用できる。

本反応の工程 1 で使用する原料化合物の使用量は、化合物 [II] に対して化合物 [III] が 1 ~ 50 当量の範囲から適宜選択すればよく、好ましくは 1 ~ 10 当量である。本製造法で使用する不活性溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール又はイソプロパノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフ

ラン、ジオキサン、ジメトキシエタン又はジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン又はトルエン等の芳香族炭化水素類、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、又はスルホラン等の非プロトン性極性溶媒、水等を使用することができ、これらの不活性溶媒は単独でもしくは混合して使用することができる。

本反応の工程 1 で使用する塩基としては、例えば水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物、tert-ブトキシカリウム等のアルカリ金属アルコール類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩類等を使用することができ、塩基の使用量は、化合物 [I I] に対して 1 ~ 50 当量の範囲から適宜選択すればよく、好ましくは 1 ~ 10 当量である。

反応温度は、-10℃から使用する不活性溶媒の沸点域であり、好ましくは 0℃から使用する不活性溶媒の沸点域がよい。

反応時間は反応温度、反応量等により一定しないが、一般的には 1 時間 ~ 72 時間の範囲から選択すればよい。

反応終了後、常法により反応系から化合物 [I - a] を単離し、必要に応じてカラムクロマトグラフィー又は再結晶等で精製する。

本反応の工程 2 で使用する酸性物質 [I V] の使用量は、化合物 [I - a] に対して酸性物質 [I V] が 1 ~ 100 当量の範囲から適宜選択すればよく、好ましくは 30 ~ 70 当量である。

工程 2 で用いる酸性物質 [I V] とは、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、又は臭化水素酸などの鉱酸；塩化水素又は臭化水素などのハロゲン化水素；1-ナフタレンスルホン酸又は2-ナフタレンスルホン酸などのナフタレンスルホン酸；メタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ペンタンスルホン酸又はヘキサンスルホン酸などのアルキルスルホン酸；酢酸などのアルキルカルボン酸；トリフルオロ酢酸などのハロアルキルカルボン酸；シュウ酸；マロン酸又はコハク酸などのアルキルジカルボン酸；ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸又はn-ドデシルベンゼンスルホン酸などのアルキルベンゼンスルホン酸を挙げることができる。

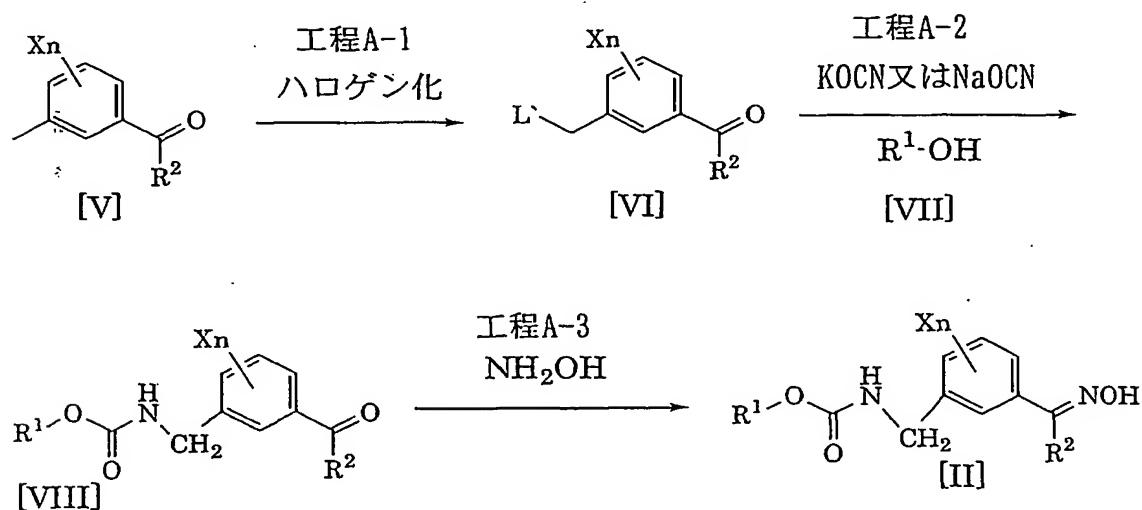
工程 2 では場合によっては溶媒を使用できる。溶媒としては、本工程の

進行を阻害しないものであればよく、メタノール、エタノール、プロパノール又はイソプロパノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン又はジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン又はトルエン等の芳香族炭化水素類、水等を使用することができ、これらの不活性溶媒は単独でもしくは混合して使用することができる。

反応温度は -10°C から使用する不活性溶媒の沸点域であり、好ましくは 0°C から使用する不活性溶媒の沸点である。

反応時間は反応温度、反応量等により一定しないが、一般的には1～48時間の範囲から選択すればよい。

本発明化合物〔I〕の中間体である化合物〔I I〕は、例えば次に示す公知の方法により製造できるが、ここに示した限りではない。



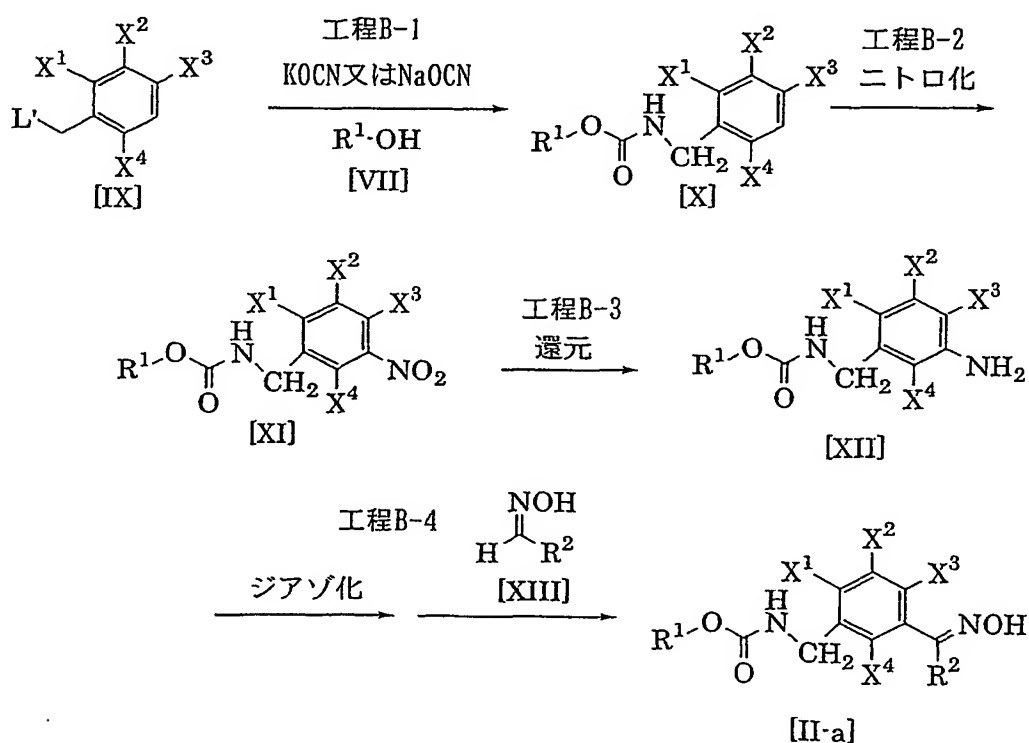
(式中、 R^1 、 R^2 、 X 及び n はそれぞれ前記と同じ意味を表し、 L は脱離基でありハロゲン原子を表す。)

化合物〔V〕を、例えば N -ブromoこはく酸イミド、 N -クロこはく酸イミド又はトリクロロイソシアヌル酸等のハロゲン化剤により、ハロゲン化することにより化合物〔VI〕を製造することができる(例えば第4版実験化学講座、第19巻、416-482頁(日本化学会編)を参照)(工程A-1)。

さらに化合物 [V I] をシアン酸カリウム又はシアン酸ナトリウム等のシアン酸アルカリ金属塩類および化合物 [V I I] と不活性溶媒中、反応させることにより、中間体 [V I I I] を製造することができる（例えば、日本化学雑誌、第 87 巻、第 5 号、486 頁（1966 年）を参照）（工程 A-2）。

さらに化合物 [V I I I] と化合物 NH_2OH とを反応させることにより中間体 [I I] を製造することができる（例えば第 4 版実験化学講座、第 20 巻、349～355 頁（日本化学会編）を参照）（工程 A-3）。なお、本製造法で使用する原料化合物 NH_2OH は塩酸、硫酸などと塩を形成していてもよい。

また、本発明化合物 [I] の中間体である化合物 [I I-a] は、例えば次に示す公知の方法によっても製造できる。



（式中、 R^1 、 R^2 及び L' はそれぞれ前記と同じ意味を表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルコキシ基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ ハロアルキル基又は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ ハロアルコキシ基

を表す。)

(工程 B-1)

化合物 [IX] とシアン酸アルカリ金属塩類および化合物 [VII] とを不活性溶媒中で反応させることにより、中間体 [X] を製造することができる (例えば、日本化学雑誌、第 87 巻、第 5 号、486 頁 (1966 年) を参照)。

(工程 B-2)

化合物 [X] を硝酸、硝酸アセチル又は硝酸ナトリウム等によりニトロ化させることにより中間体 [XI] を製造することができる。 (例えば、第 4 版実験化学講座、第 20 巻、394~399 頁 (日本化学会編) を参照)。

(工程 B-3)

化合物 [XI] を常法によって還元させることにより、中間体 [XII] を製造することができる (例えば第 4 版実験化学講座、第 26 巻、159~266 頁 (日本化学会編) を参照)。

(工程 B-4)

化合物 [XII] を公知の方法、例えば、塩酸存在下で亜硝酸ナトリウムによりジアゾ化させ、ついで酢酸ナトリウム及び硫酸銅存在下、化合物 [XIII] を反応させることにより中間体 [III-a] を製造することができる (例えばオーガニックシンセシス (Organic Syntheses)、第 5 巻、139 頁 (1973 年) を参照)。

本発明の農園芸用殺菌剤は、一般式 [I] で示されるイミノオキシメチルピリジン化合物を有効成分として含有してなる。本発明化合物を農園芸用殺菌剤として使用する場合には、その目的に応じて有効成分を適当な剤型で用いることができる。通常は有効成分を不活性な液体または固体の担体で希釈し、必要に応じて界面活性剤、その他をこれに加え、粉剤、水和剤、乳剤、粒剤等の製剤形態で使用できる。有効成分の配合割合は必要に応じて適宜選ばれるが、粉剤及び粒剤とする場合は 0.1~20% (重量)、また、乳剤及び水和剤とする場合は 5~80% (重量) が適当である。

好適な担体としては、例えばタルク、ペントナイト、クレー、カオリン、

珪藻土、ホワイトカーボン、バーミキュライト、消石灰、珪砂、硫安、尿素等の固体担体、イソプロピルアルコール、キシレン、シクロヘキサノン、メチルナフタレン等の液体担体等があげられる。界面活性剤及び分散剤としては、例えばジナフチルメタンスルホン酸塩、アルコール硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ポリオキシエチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルピタンモノアルキレート等があげられる。補助剤としてはカルボキシメチルセルロース等があげられる。

本発明の農園芸用殺菌剤は、これらの製剤をそのまま、あるいは希釈して茎葉散布、種子処理、土壌施用、水面施用または育苗箱施用等により使用することができる。これらの施用量は、使用される化合物の種類、対象病害、発生傾向、被害の程度、環境条件、使用する剤型などによって変動する。例えば粉剤及び粒剤のようにそのまま使用する場合には、有効成分で10アール当たり0.1g～5kg、好ましくは1g～1kgの範囲から適宜選ぶのがよい。また、乳剤及び水和剤のように液状で使用する場合には、0.1ppm～10,000ppm、好ましくは10～3,000ppmの範囲から適宜選ぶのがよい。

本発明による化合物は上記の施用形態により、藻菌類 (*Oomycetes*)、子囊菌類 (*Ascomycetes*)、担子菌類 (*Basidiomycetes*)、及び不完全菌類 (*Deuteromycetes*) に属する菌に起因する植物の病害を防除できる。次に、具体的な菌名を非限定例としてあげる。シュウドペロノスポラ (*Pseudoperonospora*) 属菌、例えばキュウリべと病菌 (*Pseudoperonospora cubensis*)、ベンチュリア (*Venturia*) 属菌、例えばリンゴ黒星病菌 (*Venturia inaequalis*)、エリシフェ (*Erysiphe*) 属菌、例えばコムギうどんこ病菌 (*Erysiphe graminis*)、ピリキュラリア (*Pyricularia*) 属菌、例えばイネいもち病菌 (*Pyricularia oryzae*)、ボトリチス (*Botrytis*) 属菌、例えばキュウリ灰色かび病菌 (*Botrytis cinerea*)、リゾクトニア (*Rhizo*

ctonia) 属菌、例えばイネ紋枯病菌 (*Rhizoctonia solani*)、パクシニア (*Puccinia*) 属菌、例えばコムギ赤さび病菌 (*Puccinia recondita*)、セプトリア (*Septoria*) 属菌、例えばコムギふ枯病菌 (*Septoria nodorum*)、スクレロティニア (*Sclerotinia*) 属菌、例えばキュウリ菌核病菌 (*Sclerotinia sclerotiorum*)。

さらに、本発明の化合物は必要に応じて殺虫剤、他の殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料等と混合してもよい。

次に、実施例を挙げて本発明化合物の製造法、製剤法及び用途を具体的に説明する。

尚、本文中で用いられる略号は下記の意味を示す。

^1H -NMR : プロトン核磁気共鳴

CDCl_3 : クロロホルム-d

TMS : テトラメチルシラン

s : シングレット (singlet) ; d : ダブルレット (doublet) ;

t : トリプレット (triplet) ; q : カルテット (quartet) ;

quint : クインテット (quintet) ; m : マルチプレット (multiplet) ;

br : ブロード (broad) ; dd : ダブルダブルレット (double doublet)

<製造例 1>

N- {2-クロロ-5- [1- (6-メチルピリジン-2-イルメトキシ) イミノエチル] ベンジル} カルバミン酸メチルの製造 (化合物番号 26)

N- [2-クロロ-5- (1-ヒドロキシイミノエチル) ベンジル] カルバミン酸メチル 10.0 g を N, N-ジメチルホルムアミド 100 ml に溶解し、炭酸カリウム 18.9 g と 2-クロロメチル-6-メチルピリジン塩酸塩 13.9 g を加え、90~100℃で8時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出し、有機層を水洗後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ワコーゲル C-200, 溶出溶媒: ヘキサン

／酢酸エチル＝4／1）によって精製し、N－{2－クロロ－5－[1－（6－メチルピリジン－2－イルメトキシ）イミノエチル]ベンジル}カルバミン酸メチル 8.2 g（融点 93－96℃）を淡黄色結晶として得た。

<製造例 2>

N－{2－クロロ－5－[1－（6－メチルピリジン－2－イルメトキシ）イミノエチル]ベンジル}カルバミン酸メチル塩酸塩の製造（化合物番号 1）

N－{2－クロロ－5－[1－（6－メチルピリジン－2－イルメトキシ）イミノエチル]ベンジル}カルバミン酸メチル 2.0 g を 10% 塩化水素エタノール溶液 100 ml に溶解し、室温下で 48 時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧下留去し、得られた残渣を酢酸エチル／アセトン（1／1）の混合溶媒 30 ml で洗浄し、N－{2－クロロ－5－[1－（6－メチルピリジン－2－イルメトキシ）イミノエチル]ベンジル}カルバミン酸メチル塩酸塩 2.3 g（融点 129－131℃）を無色結晶として得た。

<製造例 3>

N－{2－クロロ－5－[1－（6－メチルピリジン－2－イルメトキシ）イミノエチル]ベンジル}カルバミン酸メチルドデシルベンゼンスルホン酸塩の製造（化合物番号 17）

N－{2－クロロ－5－[1－（6－メチルピリジン－2－イルメトキシ）イミノエチル]ベンジル}カルバミン酸メチル 1.0 g をクロロホルム 20 ml に溶解し、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.86 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。反応混合液を減圧下濃縮して得られた残渣をエーテル 10 ml にて 3 回洗浄し、デカンテーションにより上澄みを除いた。得られた残渣を減圧下乾燥することにより N－{2－クロロ－5－[1－（6－メチルピリジン－2－イルメトキシ）イミノエチル]ベンジル}カルバミン酸メチルドデシルベンゼンスルホン酸塩 1.75 g を無色ガラス状物質として得た。

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 / TMS, δ (ppm))

0.75-1.8 (m, 23H) ; 2.28 (s, 3H) ; 2.3-2.8 (m, 2H) ; 2.96 (s, 3H) ; 3.66 (s, 3H) ; 4.42 (d, 2H) ; 5.53 (br, 1H) ; 5.70 (s, 2H) ; 7.1-8.3 (m, 10H)

次に本発明化合物のスペクトラムデータを示す。

表 6

化合物 番号	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm))
17	0.75-1.8(m,23H);2.28(s,3H);2.3-2.8(m,2H);2.96(s,3H); 3.66(s,3H);4.42(d,2H); 5.53(br,1H); 5.70(s,2H);7.1-8.3(m,10H)
21	1.01(t,3H);2.50(s,3H);2.79(q,2H);3.68(s,3H);4.44(d,2H); 5.37(br,1H);5.49(s,2H);7.3-8.7(m,6H)
25	2.28(s,3H);2.36(s,3H);2.93(s,3H);3.64(s,3H);3.86(s,3H); 4.32(d,2H);5.32(br,1H);5.64(s,2H);6.8-8.2(m,6H)
26	2.23(s,3H);3.69(s,3H);4.42(d,2H);5.15(br,1H);5.23(s,2H); 7.03(t,1H);7.29-7.74(m,4H);8.56(d,1H);8.67(s,1H)
29	1.45(t,3H);2.23(s,3H);2.39(s,3H);3.68(s,3H);4.10(q,2H);4.45(d,2H); 5.17(br,1H);5.41(s,2H);7.17-8.24(m,5H)
28	1.15(t,3H);2.33(s,3H);2.79(q,2H);3.68(s,3H);4.45(d,2H);5.16(br,1H); 5.31(s,2H);7.27-7.66(m,5H);8.41(s,1H)
30	2.29(s,3H);2.56(s,3H);3.65(s,3H);3.85(s,3H);4.34(d,2H);5.23(br,1H);5.32(s,2H); 6.83(d,1H);7.05(d,1H);7.21(d,1H);7.54-7.62(m,3H)
33	0.98(t,3H);1.59(m,2H);2.56(s,3H);2.78(q,2H);3.69(s,3H);4.45(d,2H);5.15(br,1H); 5.32(s,2H);7.04-7.63(m,6H)
34	1.17(t,3H);2.32(s,3H);2.55(s,3H);2.82(q,2H);3.68(s,3H);4.35(d,2H);5.00(br,1H); 5.32(s,2H);7.03-7.59(m,6H)
35	2.36(s,3);2.53(s,3H);3.68(s,3H);4.38(d,2H);5.04(br,1H);5.32(s,2H);7.05-7.60(m,6H)
36	0.97(t,3H);1.60(m,2H);2.31(s,3H);2.55(s,3H);2.79(q,2H);3.67(s,3H);4.34(d,2H); 5.00(dr,1H);5.31(s,2H);7.02-7.58(m,6H)

次に本発明化合物合成中間体の製造例を参考例として示す。

<参考例 1>

N-(2-クロロ-5-アセチルベンジル)カルバミン酸メチルの製造
4-クロロ-3-メチルアセトフェノン 25.0 g 及びトリクロロイソシアヌル酸 13.9 g をクロロベンゼン 150 ml に懸濁させた。2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル触媒量を加え、85~90℃で12時間加熱攪拌した。反応終了後、室温に冷却し、不溶物を濾別した。濾液を水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶媒を留去し、得られた残渣とシアン酸カリウム 12.2 g とメタノール 14.4 g とをN, N-ジメチルホルムアミド 150 ml に加え90℃で4時間加熱攪拌した。反応終了後、反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーゲルC-200, 溶出溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=3/1)によって精製した。得られた結晶をイソプロピルエーテルで洗浄し、N-(2-クロロ-5-アセチルベンジル)カルバミン酸メチル 6.0 g を無色結晶として得た。

¹H-NMR: (CDCl₃/TMS, δ (ppm))

2.59 (s, 3H); 3.70 (s, 3H); 4.50 (d, 2H); 5.31 (br, 1H); 7.46 (d, 1H);
7.81 (dd, 1H); 7.97 (s, 1H)

次に、本発明の農園芸用殺菌剤の代表的な製剤例をあげて、製剤方法を具体的に説明する。以下の説明において「%」は重量百分率を示す。

<製剤例 1> 粉剤

本発明化合物(化合物番号6) 2%、珪藻土 5%及びクレ-93%を均一に混合粉碎して粉剤とした。

<製剤例 2> 水和剤

本発明化合物(化合物番号1) 50%、珪藻土 45%、ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム 2%及びリグニンスルホン酸ナトリウム 3%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

<製剤例 3> 乳剤

表 8

化合物番号	評価
1	A
3	A
6	A
7	A
8	A
9	A
10	A
11	A
12	A
13	A
14	A
15	A
17	A
20	A
21	A
22	A
23	A
25	A
26	A
27	A
28	A
29	A
30	A
31	A
32	A
33	A
34	A
35	A
36	A
37	A

＜試験例 2＞ コムギふ枯病予防効果試験

直径 6 c m のプラスチックポット各々に、コムギ種子（品種：農林 6 1 号）を 1 0 粒づつ播種し、温室内で育成した。2 葉が展開したコムギ苗に、製剤例 2 に準じて調製した水和剤を、有効成分濃度が 5 0 0 p p m になるように水で希釈し、1 ポット当たり 1 0 m l （3, 0 0 0 l / h a 相当）

散布した。風乾後、コムギふ枯病菌（*Septoria nodorum*）の柄胞子を接種し、温室内で管理した。接種10日後にポット全体の第1葉の発病面積を調査し、表9の基準により評価した。結果を表10に示した。

表 9

評価	調査基準
A	発病をみとめず
B	発病面積5%未満
C	発病面積5%以上10%未満
D	発病面積10%以上

表 1 0

化合物番号	評価
1	A
3	A
6	A
7	A
8	A
9	A
10	A
11	A
12	A
13	A
14	A
15	A
17	A
20	A
21	A
22	A
23	A
25	A
26	A
27	A
28	A
29	A
30	A
31	A
32	A
33	A
34	A
35	A
36	A
37	A

<試験例 3> キュウリ灰色かび病予防効果試験

直径 6 c m のプラスチックポット各々に、キュウリ種子（品種：相模半白）を 4 粒ずつ播種し、温室内で育成した。子葉が展開したキュウリ幼苗に、製剤例 2 に準じて調製した水和剤を、有効成分で 5 0 0 p p m になる

よう水で希釈し、1ポット当たり10ml (4,000l/ha相当)を散布した。風乾後、キュウリ灰色かび病菌 (*Botrytis cinerea*) の孢子懸濁液を浸したペーパーディスクをキュウリ子葉表面に置床接種後、直ちに22℃の温室内に入れた。接種3日後にポット全体の子葉の発病面積を調査し、表11の基準により評価した。結果を表12に示した。

表 1 1

評価	調査基準
A	発病をみとめず
B	発病面積が無処理区の25%未満
C	発病面積が無処理区の25%以上50%未満
D	発病面積が無処理区の50%以上

表 1 2

化合物番号	評価
1	A
3	A
6	A
7	A
8	A
9	A
10	A
11	A
12	A
13	A
14	A
15	A
17	A
20	A
21	A
22	A
23	A
25	A
26	A
27	A
28	A
29	A
30	A
31	A
32	A
33	A
34	A
35	A
36	A
37	A

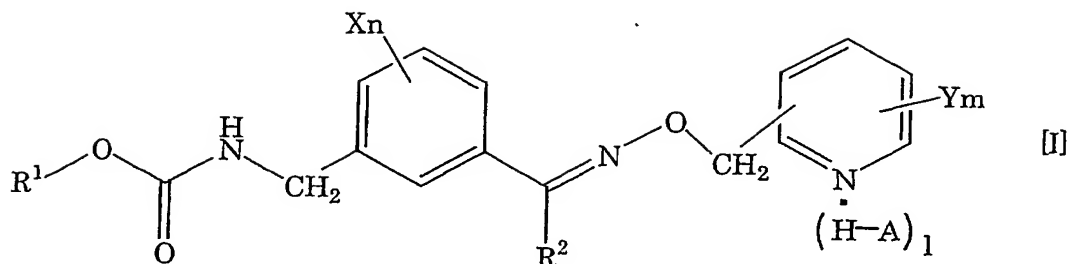
産業上の利用可能性

本発明の農園芸用殺菌剤は、作物に薬害を生ずることなく、キュウリべと病、リンゴ黒星病、コムギうどんこ病、イネいもち病、キュウリ灰色かび病、イネ紋枯病、コムギ赤さび病、コムギふ枯病、キュウリ菌核病等に対して高い防除効果を有し、残効性、耐雨性に優れているため防除効果は

長時間持続する。また、ピリジニウム塩化合物は浸透性、浸達性の効果が向上し、さらに哺乳動物や魚介類に対しても低毒性であり、環境を汚染することなく安全に使用できる、という特徴をも併せ持っているため、農園芸用殺菌剤として極めて有用である。

請求の範囲

1. 一般式 [I]



(式中、Xはハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基又は $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基を表し、Yはハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基を表し、1は0、1/2又は1を表し、m及びnは各々独立に0又は1から4の整数を表し、 R^1 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、 R^2 は水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基を表し、 $H-A$ は酸性物質を表す。) にて示されるイミノオキシメチルピリジン化合物。

2. 一般式 [I] において、Xがハロゲン原子又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、Yが $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基である、請求項1に記載のイミノオキシメチルピリジン化合物。

3. 一般式 [I] において、Xがハロゲン原子又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、Yが $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基であり、 $H-A$ が塩酸、硫酸、ナフタレンスルホン酸、 $C_1 \sim C_{16}$ アルキルスルホン酸、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボン酸、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルカルボン酸、しゅう酸、 $C_1 \sim C_6$ アルキルジカルボン酸である、請求項1に記載のイミノオキシメチルピリジン化合物。

4. 一般式 [I] において、Xがハロゲン原子又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、Yが $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基であり、 $H-A$ が $C_1 \sim C_{16}$ アルキルベンゼンスルホン酸である、請求項1に記載のイミノ

オキシメチルピリジン化合物。

5. 一般式 [I] において、Xがハロゲン原子又はメチル基であり、nが1又は2であり、YがC₁～C₃アルキル基又はC₁～C₃アルコキシ基であり、mが0又は1であり、R¹がメチル基であり、R²がメチル基又はエチル基であり、lが0、1/2又は1である、請求項1に記載のイミノオキシメチルピリジン化合物。

6. 一般式 [I] において、Xが塩素原子又はメチル基であり、nが1又は2であり、Yがメチル基であり、mが1であり、R¹がメチル基であり、R²がメチル基又はエチル基であり、lが0、1/2又は1である請求項1に記載のイミノオキシメチルピリジン化合物。

7. 一般式 [I] において、Xがハロゲン原子又はメチル基であり、nが1又は2であり、YがC₁～C₃アルキル基又はC₁～C₃アルコキシ基であり、mが0又は1であり、R¹がメチル基であり、R²がメチル基又はエチル基であり、lが1であり、H-AがC₁～C₁₆アルキルベンゼンスルホン酸である請求項1に記載のイミノオキシメチルピリジン化合物。

8. 一般式 [I] において、Xがハロゲン原子又はメチル基であり、nは1又は2であり、YがC₁～C₃アルキル基又はC₁～C₃アルコキシ基であり、mが0又は1であり、R¹がメチル基であり、R²がメチル基又はエチル基であり、lが1であり、H-Aがドデシルベンゼンスルホン酸である請求項1に記載のイミノオキシメチルピリジン化合物。

9. 一般式 [I] において、Xが塩素原子又はメチル基であり、nは1又は2であり、Yがメチル基であり、mが1であり、R¹がメチル基であり、R²がメチル基又はエチル基であり、lが1であり、H-Aがドデシルベンゼンスルホン酸である請求項1に記載のイミノオキシメチルピリジン化合物。

10. 請求項1～9のいずれかに記載のイミノオキシメチルピリジン化合物を有効成分とする農園芸用殺菌剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D213/30, 213/65, A01N47/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D213/00-213/90, A01N47/00-47/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2000-351772, A (Sagami Chemical Research Center), 19 December, 2000 (19.12.00), (Family: none)	1-10
A	WO, 95/17376, A1 (Bayer AG.), 29 June, 1995 (29.06.95), & JP 9-507218 A & EP 736001 A1 & DE 4424788 A1 & AU 9513132 A & ZA 9410181 A & CZ 9601761 A3 & SK 9600799 A3 & BR 9408392 A & CN 1139426 A & TW 316222 A	1-10
A	RASSHOFER, W., et al.; Complexes of Noncyclic Crown-Type Polyethers with Thiourea and Urea. Tetrahedron Lett., 1978, 3, pages 309 to 312	1-10
P, X	WO, 01/10825, A1 (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), 15 February, 2001 (15.02.01), & JP 2001-106666 A & AU 200063185 A	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 04 April, 2002 (04.04.02)	Date of mailing of the international search report 16 April, 2002 (16.04.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C07D213/30, 213/65, A01N47/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C07D213/00-213/90, A01N47/00-47/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-351772 A (財団法人相模中央化学研究所) 2000. 12. 19 (ファミリーなし)	1-10.
A	WO 95/17376 A1 (Bayer Aktiengesellschaft) 1995. 06. 29 & JP 9-507218 A & EP 736001 A1 & DE 4424788 A1 & AU 9513132 A & ZA 9410181 A & CZ 9601761 A3 & SK 9600799 A3 & BR 9408392 A & CN 1139426 A & TW 316222 A	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.04.02

国際調査報告の発送日

16.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

荒木 英 則

4C

9736

電話番号 03-3581-1101 内線 3450

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	RASSHOFER, W., <i>et al.</i> COMPLEXES OF NONCYCLIC CROWN-TYPE POLYETHERS WITH THIOUREA AND UREA. Tetrahedron Lett., 1978, 3, pp. 309-312	1 - 10
P X	WO 01/10825 A1 (クミアイ化学工業株式会社) 2001. 02. 15 & JP 2001-106666 A & AU 200063185 A	1 - 10

